

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-171981

(43) 公開日 平成11年(1999) 6月29日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

P I

C 0 8 G 59/70

C 0 8 G 59/70

59/50

59/50

59/62

59/62

C 0 8 L 63/00

C 0 8 L 63/00

B

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号

特願平9-340126

(22) 出願日

平成9年(1997)12月10日

(71) 出願人 000002141

住友ベークライト株式会社

東京都品川区東品川2丁目5番8号

(72) 発明者 三宅 澄也

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友

ベークライト株式会社内

(72) 発明者 郷 達幸

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友

ベークライト株式会社内

(72) 発明者 永田 寛

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友

ベークライト株式会社内

最終頁に続く

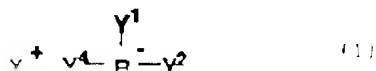
(54) [発明の名称] 樹脂組成物

(57) [要約]

【課題】 硬化性に優れていて短時間の成形でも十分に硬化させることができ、また、高温付近での保存安定性にも優れ、保存性と硬化性を両立させた、高気、電子材料として有用な樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 エポキシ樹脂(A)、硬化剤(B)、および潜伏性触媒として一般式(1)で表されるような特定構造のオニウムボレート(C)を必須成分とする。

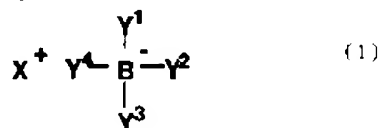
【化1】



【特許請求の範囲】

【請求項1】 エポキシ樹脂（A）、硬化剤（B）、および一般式（1）で表されるオニウムボレート（C）を、必須成分とすることを特徴とする樹脂組成物。

【化】11



式中 X^+ は、中心陽イオンか空索陽イオンであるオニウムを表す。また、 Y_1, Y_2, Y_3, \dots および Y_0 の内の少なくとも1つは、分子外に放出し得るプロトンを少なくとも1個有するプロトン供与体が、プロトンを1個放出してなる基であり、それらは同一であっても異なっても良い。前記プロトン供与体以外の基は、芳香環もしくは複素環を有する有機基、または脂肪族基を表す。

【請求項2】 エポキシ樹脂（A） 硬化剤（B）、および一般式（2）で表されるオニウムホレート（C）を、必須成分とすることを特徴とする樹脂組成物。

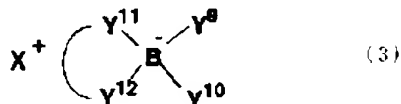
【化.2】



式中 X^+ は、中心陽イオンが窒素陽イオンであるオニウムを表す。また、ホウ素アニオンは、プロトンを放出し得る官能基 Y_1 、 Y_2 を分子内に有するプロトン供与体 およびプロトンを放出し得る官能基 Y_1 、 Y_2 を分子内に有するプロトン供与体が、各々プロトンを放出してホウ素と環を形成している。

【請求項 3】 エポキシ樹脂 (A)、硬化剤 (B)、および一般式 (3) で表されるオニウムホレート (C) を必須成分とすることと特徴とする樹脂組成物。

【化3】



式中、 X^+ は、中心陽イオンが窒素陽イオンであるか二
価を示す。また、 Y , および Y_1 の内の少なくとも1

環にもしくは複素環を有する有機基または脂肪族基を表

す。もう一方の「プロトン」を放出し得る官能基は、
分子内に有する「プロトン」供与体と「プロトン」を放出

[illegible]

よびオニウムボレート (C) を必須成分とする樹脂組成物であって、該オニウムボレート (C) は、窒素陽イオンを中心陽イオンとするオニウムカチオンと、ホウ素を中心イオンとするアニオンとからなり、ホウ素の4つの結合手Mの内の少なくとも1つは、分子外に放出し得るプロトンをも2個以上有するプロトン供与体が、プロトンを2個以上放出してなる基の結合手Nの内の少なくとも1つと反応し、残りの結合手Nは他のオニウムとイオン対を形成しているホウ素と反応して、オニウムボレートが分子間結合を形成しており、分子間結合に寄与していないホウ素の残りの結合手Mには、分子外に放出し得るプロトンを少なくとも1個有するプロトン供与体がプロトンを1個放出してなる基、または芳香環もしくは複素環を有する有機基、または脂肪族基が結合してなることを特徴とする樹脂組成物。

【請求項5】 1分子内に2個のエポキシ基を有するエポキシ樹脂、及び/またはエポキシ当量が240以上であるエポキシ樹脂が、エポキシ樹脂(A)の50重量%以上を占めることを特徴とする、請求項1乃至請求項4のいずれかに記載の樹脂組成物。

【請求項6】 硬化剤(B)が、1分子内に2個以上のフェニール性水酸基を有する化合物であることを特徴とする請求項1乃至請求項4のいずれかに記載の樹脂組成物。

【請求項7】 硬化剤(B)が、アミン系化合物であることを特徴とする、請求項1乃至請求項4のいずれかに記載の樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、硬化性および保存性が良好で、電気、電子材料として有用な樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】電気、電子材料、特に半導体封止や銅箔、積層板用に用いられる材料は、近年、その生産効率の向上を目的にますます速硬化性が求められ、その一方で、物産、保管時には保存性の向上を要求されている。

【0003】これまでもその要求に対して、エポキシ樹脂の硬化促進剤（以下、触媒とも言う）として、様々なアミン系脂肪性触媒の使用が提案されてきた。すなわち、イミダゾールや3級アミンの有機塩塩、4級アンモニウム塩、5級イミダゾリウム塩、1級アミンの有機塩塩、

★ 说明在 1994 年 1 月 1 日以前, 企业发生的

アミノ酸組成率の比較で、本発明は保存性と酸化性の両方に優れ、特に低官能性・低粘度エポキシ樹脂（使用量 10%）を用いた塗料に顕著な効果を奏する。

3

[0004]

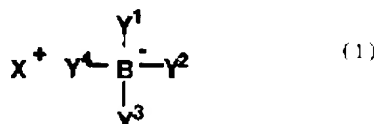
【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような問題点を解決するべく鋭意検討した結果なされたもので、保存性と硬化性を両立させた、電気、電子材料として有用な樹脂組成物を提供することを目的とするものである。

[0005]

【課題を解決するための手段】即ち本発明は、エポキシ樹脂（Ａ）、硬化剤（Ｂ） およびオニウムホレート（Ｃ）を必須成分とする樹脂組成物であり、該オニウムホレート（Ｃ）が、一般式（１）、一般式（２） もしくは一般式（３）で表されるものであることを特徴とする樹脂組成物である。

[0006]

【化1】



(4)

特開平11-171981

5

6

環に結合する水素原子が少なくとも1個水酸基で置換されたものであることから、この定義に該当するフェニル性水酸基を1分子内に2個以上有するものであればよい。また、後者のアミン系硬化剤としては、シアミンジフェニルメタンなどの芳香族シアミン、アニリン樹脂、ジシアジアミド、グアニジンやその誘導体などを例示することかできるが、当業者に公知のものであればなんら限定されるものではない。

【0012】また、本発明のオニウムボレート(C)を構成する、カチオンX⁺は、中心陽イオンが窒素陽イオンであるオニウムであれば良いが、このような窒素陽イオンとしては、非環状のアモニウムイオン、イミニウムイオン、グアニジニウムイオン、アミシニウムイオン、環状アモニウムイオンである1,4-ジアザビニクロ[2,2,2]オクタニウム、2環式アミシニウムイオンである1,8-ジアザビニクロ[5,4,0]ウンテセニウムや、1,5-ジアザビニクロ[4,3,0]ノネニウム、単環のイミダゾリウムイオン、ピリシニウムイオンなどが例示できる。

【0013】一方、オニウムボレート(C)を構成するアニオン側のホウ素に結合する、一般式(1)におけるY₁、Y₂、Y₃、Y₄、一般式(3)におけるY₅、Y₆などの元となる、分子外に放出し得るプロトンを少なくとも1個有するプロトン供与体の例としては、酢酸、マレイン酸、安息香酸、ナフトエ酸、テレフタル酸、ピロメリット酸、トリメリット酸、ナフタレンジカルボン酸などのカルボン酸、フェニール、クレゾール、ナフトール、カテコール、レゾルシン、シヒドロキシナフタレン、ヒドロキシアントラセンなどのフェニール類、サリチル酸、ヒドロキシナフトエ酸などのヒドロキナルボン酸、スカルリク酸、クロコニク酸などのオキシカルボン酸、イソシアムル酸、ワタルイミド、アセチルアセトナートなどのプロトン放出体、メタノール、エタノール、1-プロパノール、ベンジルアルコールなどのアルコール類、さらには、パラキシレンメタノールなどのプロトン供与体の誘導体や、アニリンなどのアミン類も、プロトンを供与できるならば何ら差し支えなく、それらは同一であっても異なっても良い。

【0014】また、一般式(1)や(3)における、ホウ素に結合した前記プロトン供与体以外の基は、芳香環または芳香環を有する有機基、または脂肪族基であ

素と環を形成するならば何ら制限はない。環の形成の容易さや安定性の点から、カテコール、隣接位に水酸基があるジヒドロキシナフタレン、ヒドロキシ安息香酸、ヒドロキシナフトエ酸などが例示されるが、2,2'-メチレンビス4-メチルフェノールなども環を形成するならば、本発明の技術的範囲に含まれる。

【0016】また、これらの分子内に2個以上のプロトン供与基を有するプロトン供与体は、異なる2個以上のホウ素原子と結合すれば、オニウムボレートの分子間結合を形成する。

【0017】本発明において、オニウムボレート(C)が、エポキシ樹脂組成物に優れた硬化性と保存性を与える理由の、詳細は明らかでないが、エポキシが開環した際の酸素アニオンに、カウンターイオンとして対をなすオニウムボレート(C)を構成するカチオンX⁺の構造、および硬化の開始に影響を及ぼすアニオン側のボレートの役割が、ある特定構造の場合に、きわめて良好な性能を発揮するのであると推察される。また、本発明の検討過程で、エポキシ樹脂が比較的低官能のエポキシ樹脂、例えば2官能のエポキシ樹脂やエポキシ当量が240以上のエポキシ樹脂において、従来の3級アミンや3級ホスフィンに比べて、特に硬化性が優れていることが判明した。これは、3級アミンや3級ホスフィンの場合、硬化過程でエポキシに何らかの副反応が起こるため、低官能のエポキシ樹脂では、その副反応の影響が大きいのではないかと考えられる。

【0018】また、本発明の樹脂組成物は、半導体封止材料など成形材料に通常用いられる無極充填剤や、離型剤、カップリング剤、顔料、他の硬化促進剤などを必要に応じて配合し、混練工程を経て成形材料を調製し、あるいは、樹脂組成物を溶剤に溶解してワニス化した後、積層板の作製に通常用いられるガラスクロスなどに含浸塗布し、乾燥工程を経て得られたプリプレグを用いて、銅箔を重ね合わせてプレス成形し、積層板を作製するために、使用することもできる。

【0019】

【実施例】以下に実施例を挙げて、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれによって何ら限定されるものではない。

【0020】(実施例1~8、および比較例1~4)成形材料を調製し、特性評価のため、加熱成形直後の熱時

間、25℃で1000時間保持し、25℃で1000時間保持後の

特性を評価する。なお、本実施例および比較例において、硬化剤は、式(4)のX⁺とY⁻を1:1で配合した通りとする。

【0021】1. ハードコート硬度

1) JIS K 6901に準ずる吸水田盤作製型を用いて、硬化剤を100重量部、エポキシ樹脂を100重量部と混合し、25℃で1000時間保持し、25℃で1000時間保持後の特性を評価する。

(5)

特開平11-171981

7

8

の熱時硬度をバーコール硬度計を用いて測定した。この数値が大きいほど硬化性が高いことを示す。

【0022】2. スパイラルフロー

EMMI-1-66に準じたスパイラルフロー測定用金型を用いて、金型温度175℃、注入圧7.0 kg/cm²、硬化時間2分て測定する。スパイラルフロー (cm) は流動性のパラメーターであり、数値の大きい方が流動性が良いことを示す。

【0023】3. フロー残存率

成形材料を調製した直後のスパイラルフロー、および40℃、3日間保存した後のスパイラルフローを測定し、材料調製直後のスパイラルフロー (cm) に対する、保存後のスパイラルフロー (cm) の百分率を算出した。フロー残存率が大きいほど保存性が良いことを示す。

【0024】(実施例1) 多官能エポキシ樹脂である、日本化薬製オルソクレゾールノボラックエポキシ樹脂 (ECON102065) 67重量部 (以下、単に部と略す) に、軟化点が105℃で水酸基当量104のフェノールノボラック33部、微砕状溶融シリカ300部、カルナバワックス2部、式(4)で表される化合物A 20部を配合し、熱ロールで90℃、5分間混練して *

* 成形材料を調製した。

【0025】(実施例2) 多官能エポキシ当量が260の日本インキ製ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂 (HP-7200) 71部に、軟化点が105℃で水酸基当量104のフェノールノボラック29部、球状溶融シリカ500部、カルナバワックス2部、式(5)で表される化合物B2部を配合し、熱ロールで90℃、5分間混練して成形材料を調製した。

【0026】(実施例3) 2官能の油化シェルエポキシ製ビフェニル型エポキシ樹脂 (YX4000H) 52部、三井東圧化学製アラルキル変性フェノール樹脂 (XL225-3L) 48部、球状溶融シリカ800部、カルナバワックス2部、式(6)で表される化合物C2.8部を配合し、熱ロールで90℃、5分間混練して成形材料を調製した。

【0027】(実施例4～8、比較例1～4) 表1に示した配合により、実施例1～3と同様に操作して、それぞれ成形材料を調製した。評価結果は、実施例1～3と併せて表1にまとめて示した。

【0028】

【表1】

表1 (表の数値は重量部を表す)

	実 施 例								比 較 例			
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4
ECON102065 ¹⁾	67			67					67			
HP-7200 ²⁾		71			71		71				71	
YX4000H ³⁾			52			52		52		52		52
フェノールノボラック樹脂 ⁴⁾	33	29		33	29		29		35		29	
XL225-3L ⁵⁾			48			48		48		48		48
球状溶融シリカ	300			300				300				
微砕状溶融シリカ		500	500		500	500	500	500		500	500	500
カルナバワックス	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
化合物A 式(4)	20											
化合物B 式(5)		2										
化合物C 式(6)			2.8									
化合物D 式(7)				3								
化合物E 式(8)					2.2							
化合物F 式(9)						3						
化合物G 式(10)							3.5					
化合物H 式(11)								2.8				
化合物I 式(12)									3.1			
化合物J 式(13)										3		
化合物K 式(14)											1	
化合物L 式(15)												2
バーコール硬度	84	81	78	85	85	80	82	77	68	84	85	80
スパイラルフロー (cm)	82	73	90	81	75	92	78	88	87	85	79	88
40℃、3日間保存後フロー (cm)	79	65	77	75	70	80	70	86	62	58	44	60
フロー残存率 (%)	95	80	85	93	93	87	90	91	71	45	55	68

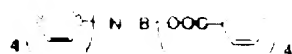
1) 日本化薬製オルソクレゾールノボラックエポキシ樹脂

2) 日本インキ製ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂

3) 油化シェルエポキシ樹脂ビフェニル型エポキシ樹脂

4) 軟化点が105℃で水酸基当量104のフェノールノボラック樹脂

5) 三井東圧化学製アラルキル変性フェノール樹脂

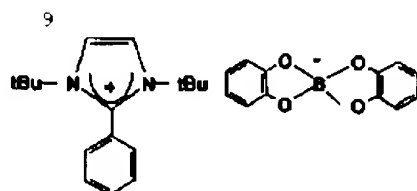


化合物A

(6)

特開平11-171981

10

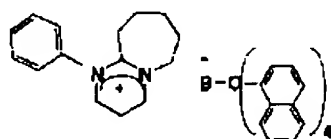


化合物 8

式 (5)

【0031】

* * 【化6】



式 (6)

化合物 C

【0032】

※ ※ 【化7】

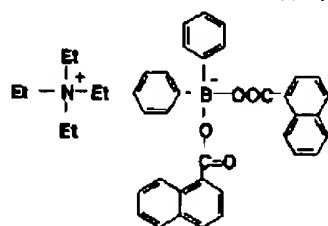
N-エチル-1, 8-ジアザビシクロ【5. 4. 0】
ウンデセニウムをカチオン、アニオン側がホウ素と
ビスフェノールAがモル比1: 2で各々のビスフェノ
ールAの水酸基に由来する酸素とホウ素がすべて結合
しているボレートであるオニウムボレート

式 (7)

化合物 D

【0033】

★ ★ 【化8】

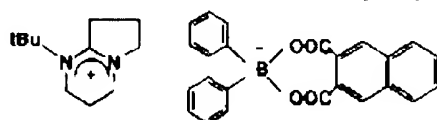


式 (8)

化合物 E

【0034】

☆ ☆ 【化9】

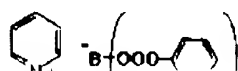


式 (9)

化合物 F

【0035】

◆ ◆ 【化10】

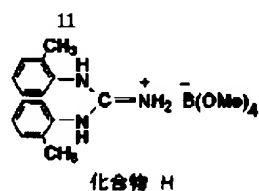


式 (10)

【0036】

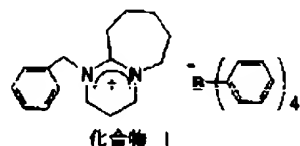
【化11】

特開平 11-171981



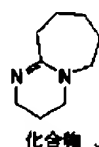
【0037】

* * 【化12】



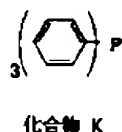
[0 0 3 8]

※ ※ 【化13】



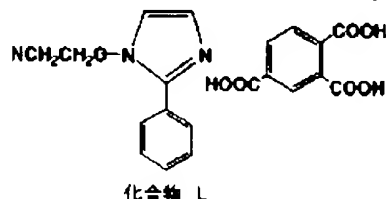
[0039]

★ ★【化14】



【0040】

☆ ☆ 【化15】



【0041】（実施例9～10、および比較例5～7）
銅張り積層板を調製し、特性評価のため、得られた積層板の樹脂のカラス転移温度 およびブリブレイク保存後の樹脂分のゲルタイム残存率を測定し、硬化性及び保存性の評価を行なった。それぞれの評価方法は、下記の通りとした。また、本実施例および比較例で新たに用いた化合物M、Nの構造は、式（16）、（17）に示した。

板上でゲルタイムを測定する。プリプレクの調製直後、および40℃±3.5%RHで7日間保存した後のゲルタイムを測定し、調製直後のゲルタイム(秒)に対する、保存後のゲルタイム(秒)の百分率を算出した。ゲルタイム残存率の値が大きいほど、保存性が良いことを示す。

【0044】（実施例9）ユボキシ当量925のヒフエ

(2) 融性試験：試料を一定温度で保持し、計測結晶性測定装置にて、5分間10℃の昇温速度で冷却後転移温度を測定した。十分に融化していない場合、冷却転移温度が低くなる。

(3) 熱安定性試験：5分間一定温度に加熱する。

[illegible]

(8)

特開平11-171981

13

14

のステンレス板に挟んで 170℃ 40 kg/cm² で50分間プレスし、厚さ1.6mmの両面銅張り積層板を得た。

【0045】(実施例10 比較例5~7)表2に示した配合により、実施例9と同様に操作して、それぞれ両*

*面銅張り積層板を調製した。評価結果は、実施例9の結果と併せて表2にまとめて示した。

【0046】

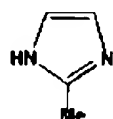
【表2】

表2 (表の数字は溶剤を除いた固形分重量部)

	実 施 例		比 較 例		
	9	10	5	6	7
エポキシ含量92.5のビスフェノールA型エポキシ樹脂	50	50	50	50	50
エポキシ含量47.6のビスフェノールA型エポキシ樹脂	50	50	50	50	50
ジアミノフェニルメタン	3	3	3	3	3
ジシアジアミド	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
化合物B 式(5)	2.8				
化合物H 式(11)		3			
化合物M 式(16)			0.1		
化合物I 式(12)				3	
化合物N 式(17)					2
ガラス転移温度(℃)	146	158	125	105	106
ゲルタイム残存率(%)	93	94	57	82	77

【0047】

※ ※ 【化16】

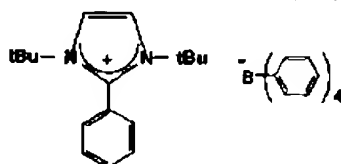


化合物 M

式(16)

【0048】

★ ★ 【化17】



化合物 N

式(17)

【0049】表1および表2の結果から明らかなように、成形材料の短時間成形におけるハークール硬度(表1)、およびブリブプレクの短時間の積層成形におけるガラス転移温度(表2)は、いずれも実施例の方が全般に優れた値を示しており、本発明による樹脂組成物の硬化性が高いことが分かる。また、保存後のフロー残存率(表1)、およびゲルタイム残存率(表2)も、いずれも実施例の方が高く、保存性についても本発明による樹脂組成物の方が優れており、潜伏性触媒としてのオニウ☆40

☆ムボレートの効果は明白である。

【0050】

【発明の効果】本発明の樹脂組成物は、硬化性に優れていて、短時間の成形でも十分に硬化させることができ、また、常温付近での保存安定性にも優れ、電気、電子材料用として好適に使用でき、硬化性と保存性の良好な製品が得られ、電気、電子産業分野へのメリットは大きい。

発明者 小川 正 氏

東京都品川区中品川2丁目5番8号 住友化学工業株式会社内

発明者 小川 正 氏

東京都品川区中品川2丁目5番8号 住友化学工業株式会社内